



Московский государственный технический университет  
имени Н.Э. Баумана

## **Методические указания**

**Е.Е. Гончаренко, Ф.З. Бадаев, Н.К. Авсинеева**

### **УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ**

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана

Московский государственный технический университет  
имени Н.Э. Баумана

Е.Е. Гончаренко, Ф.З. Бадаев, Н.К. Авсинеева

## УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ

*Методические указания  
к выполнению лабораторных работ  
по курсу «Физическая и коллоидная химия»*

Москва  
Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана  
2011

УДК 544.77

ББК 24.6я73

Г65

Рецензент *К.В. Глаголев*

**Гончаренко Е.Е.**

Г65 Устойчивость и коагуляция лиофобных золей : метод. указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физическая и коллоидная химия» / Е.Е. Гончаренко, Ф.З. Бадаев, Н.К. Авсинеева. — М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. — 48 с. : ил.

Рассмотрены свойства дисперсных систем, методы получения таких систем и факторы их устойчивости.

Для студентов 3-го курса, обучающихся по специальностям «Безопасность жизнедеятельности в техносфере» и «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»

Рекомендовано Учебно-методической комиссией НУК ФН.

УДК 544.77

ББК 24.6я73

*Учебное издание*

**Гончаренко** Евгения Евгеньевна

**Бадаев** Фатих Захарович

**Авсинеева** Наталья Константиновна

**УСТОЙЧИВОСТЬ И КОАГУЛЯЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ**

Редактор *С.А. Серебрякова*

Корректор *Л.С. Горбенко*

Компьютерная верстка *С.А. Серебряковой*

Подписано в печать 17.01.2011. Формат 60×84/16.

Усл. печ. л. 2,79. Тираж 300 экз. Изд. № 15. Заказ

Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Типография МГТУ им. Н.Э. Баумана.

105005, Москва, 2-я Бауманская ул., 5.

© МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011

## **ВВЕДЕНИЕ**

Дисперсные системы играют огромную роль в экологических процессах, поскольку гидросфера и атмосфера, кора земли и ее недра, организмы растений и животных представляют сложную совокупность грубодисперсных и коллоидно-дисперсных систем.

Изучением дисперсных систем занимается коллоидная химия. Это гетерогенные системы, в которых хотя бы одна из фаз находится в дисперсном (раздробленном) состоянии. Поэтому для дисперсных систем характерно наличие большой межфазной поверхности, определяющей их свойства.

Дисперсные системы играют важную роль в современном научно-техническом прогрессе. Коллоидно-химические процессы лежат в основе многих технологических операций радиоэлектронной, пищевой и легкой промышленности, в производстве строительных материалов и медицинских препаратов.

Предложенные лабораторные работы знакомят с методами получения и свойствами коллоидных растворов, а также с факторами, влияющими на устойчивость и коагуляцию таких систем. Это поможет студентам закрепить теоретический материал, полученный при изучении курса «Физическая и коллоидная химия».

## 1. ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

### 1.1. Дисперсные системы

*Дисперсными* называют гетерогенные системы, образующиеся в результате распределения вещества в состоянии тонкого дробления (дисперсной фазы) в другом веществе, представляющем собой непрерывную фазу. Однородное вещество, в котором распределяется дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*. Мерой дисперсности или раздробленности частиц является степень дисперсности  $D$  ( $\text{м}^{-1}$ ) — величина, обратная условному диаметру частицы  $d$ :

$$D = \frac{1}{d}. \quad (1)$$

По степени дисперсности системы подразделяют следующим образом:

1) микрогетерогенные (грубодисперсные) системы (эмульсии, суспензии):

$$d = 10^{-7} \dots 10^{-5} \text{ м}, \quad D = 10^5 \dots 10^7;$$

2) ультрамикрогетерогенные (коллоидные) системы:

$$d = 10^{-9} \dots 10^{-7} \text{ м}, \quad D = 10^7 \dots 10^9;$$

3) молекулярные и ионно-дисперсные системы (истинные растворы):

а) растворы высокомолекулярных соединений (ВМС);

б) растворы низкомолекулярных веществ (электролиты и неэлектролиты) с размером частиц  $d < 10^{-9}$  м и степенью дисперсности  $D = 10^9 \dots 10^{10}$ .

По агрегатному состоянию дисперсная фаза и дисперсионная среда могут быть жидкими, твердыми или газообразными.

Немецкий физико-химик Оствальд предложил классификацию дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз (табл. 1).

Таблица 1

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение системы	Название системы
Жидкость	Газ	ж/г	Туманы
Твердое тело	Газ	т/г	Дымы, пыль
Газ	Жидкость	г/ж	Пены, газовые эмульсии
Жидкость	Жидкость	ж/ж	Эмульсии
Твердое тело	Жидкость	т/ж	Коллоидные растворы, суспензии
Газ	Твердое тело	г/т	Твердые пены, пористые тела
Жидкость	Твердое тело	ж/т	Твердые эмульсии
Твердое тело	Твердое тело	т/т	Твердые золи

Все системы, отвечающие коллоидной степени дисперсности, принято называть *золями*. Системы ж/т, т/т имеют общее название *аэрозолей*; системы с жидкой дисперсионной средой: г/ж, ж/ж, т/ж называют *лиозолями* (от греч. λύω — растворять). Микрогетерогенные системы с твердой дисперсной фазой и жидкой дисперсионной средой обычно называют суспензиями, системы типа ж/ж — эмульсиями.

Дисперсные системы классифицируют по взаимодействию дисперсной фазы и дисперсионной среды. Благодаря ненасыщенным связям дисперсная фаза может притягивать из окружающей среды молекулы или ионы растворенных в ней веществ (адсорбция), молекулы самой среды (сольватация) или другие частицы (коагуляция).

Все дисперсные системы в зависимости от механизма процессов их образования согласно классификации П.А. Ребиндера подразделяют на лиофобные (в переводе с греч. «боящиеся растворения») и лиофильные (в переводе с греч. «любящие растворение»).

Лиофобные системы отличаются слабо выраженным межмолекулярным взаимодействием дисперсной фазы с дисперсионной средой (например, частицы металлов в воде). В таких системах дисперсная фаза и дисперсионная среда существенно различаются по своей природе. Поверхностная энергия на границе раздела фаз ( $\Delta G_s = \sigma s$  ( $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $s$  — суммарная площадь поверхности раздела фаз)) имеет высокие значения. Поэтому такие дисперсные системы термодинамически неустойчивы и для их образования необходимо затратить энергию. Они не способны к самопроизвольному диспергированию.

Для лиофильных систем характерно сильное взаимодействие между частицами дисперсной фазы и дисперсионной среды (например, глина или мыло в воде). Вследствие высокого сродства друг к другу они имеют низкие значения поверхностной энергии  $\Delta G_s$  и, в отличие от лиофобных систем, равновесны, обратимы и обладают термодинамической устойчивостью. Лиофильные системы способны образовываться самопроизвольно путем диспергирования.

Мерой межмолекулярного взаимодействия является поверхностное натяжение  $\sigma$ . Чем меньше значение  $\sigma$ , тем больше степень лиофильности дисперсной системы.

В случае, когда растворителем является вода, золи подразделяются на *гидрофильные* и *гидрофобные*.

Гидрофильные золи образуются такими веществами, как крахмал, желатина и многие краски. В гидрофильных золях вода играет двойную роль: она является одновременно растворителем и стабилизатором. Молекулы воды, гидратируя частицы дисперсной фазы, не позволяют им подходить друг к другу и слипаться.

Для приготовления гидрофильных зольей не требуется применение специальных методов.

## 1.2. Коллоидные системы

Коллоидные системы — ультрамикроретерогенные системы, состоящие из дисперсионной среды и дисперсной фазы с размером частиц до 1 нм и удельной площадью поверхности, достигающей 1000 м<sup>2</sup>/г. По размеру частиц коллоидные растворы являются промежуточными между истинными растворами и грубодисперсными системами (суспензиями и эмульсиями) с части-

цами размером до 1 мкм и более и удельной площадью поверхности менее 1 м<sup>2</sup>/г. Главной особенностью коллоидных систем является наличие высокоразвитой поверхности раздела фаз, что определяет свойства этих систем.

Коллоидные растворы широко распространены в природе и технике и имеют важное значение в практической деятельности человека.

В природной воде, промышленных и бытовых сточных водах в растворенном виде содержатся примеси как полезных, так и вредных веществ. Нерастворимые в воде частицы образуют взвеси и коллоидные растворы. Взвеси удаляются обычной фильтрацией или отстаиванием. Для того чтобы очистить воду от взвешенных в ней коллоидных частиц, необходимо использовать процессы коагуляции и флокуляции.

### 1.3. Методы получения лиофобных коллоидных систем

Для получения лиофобных коллоидных систем необходимы следующие условия: малая растворимость или нерастворимость вещества дисперсной фазы в дисперсионной среде и наличие в среде стабилизаторов — веществ, способных стабилизировать частицы дисперсной фазы.

Получить коллоидные системы можно двумя способами: 1) измельчением крупных частиц (диспергирование); 2) укрупнением молекул, атомов, ионов до размеров частиц коллоидной степени дисперсности (конденсация).

*Диспергирование* осуществляется механическим, электрическим или ультразвуковым дроблением веществ до размеров коллоидных частиц.

*Конденсационные методы* делятся на физические и химические.

К *физическим* методам относят метод непосредственной конденсации молекул испаряющегося вещества и метод замены растворителя (растворитель, в котором вещество растворяется, образуя истинный раствор, заменяется дисперсионной средой, в которой это вещество нерастворимо).

К *химическим* методам относят методы получения малорастворимых веществ при различных химических реакциях (гидролиз, окисление, двойной обмен и т. п.).

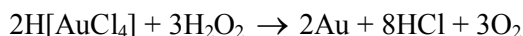


При получении коллоидных систем должны соблюдаться следующие условия:

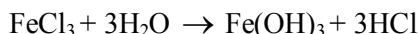
- 1) дисперсная фаза не взаимодействует с дисперсионной средой;
- 2) достигнута определенная степень дисперсности;
- 3) концентрации растворов минимальны;
- 4) в реакции присутствуют вещества-стабилизаторы, обуславливающие устойчивость системы.

Для получения коллоидных систем наиболее широко применяют следующие реакции.

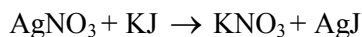
А. *Восстановление*. Классический пример метода — получение золя золота



Б. *Гидролиз*. Широко применяют для получения золей гидроксидов металлов. Например, золь гидроксида железа получают по реакции



В. *Реакции двойного обмена*. Этот метод наиболее часто применяют на практике. Например, золь иодида серебра получают по реакции



Для получения коллоидных растворов используется также *метод пептизации*.

Пептизация — процесс, обратный коагуляции (слипанию частиц с образованием более крупных агрегатов). Пептизация возможна лишь в тех случаях, когда при коагуляции не изменяется структура частиц.

Перевести осадок в коллоидный раствор можно различными способами:

а) *адсорбционной пептизацией*, при которой в результате адсорбции ионов добавляемого электролита на поверхности образуются двойные электрические слои, что вызывает отталкивание частиц осадка друг от друга;

б) *пептизацией при поверхностной диссоциации*, при которой двойной электрический слой образуется в результате диссоциации молекул, находящихся на поверхности твердого тела;

в) *пептизация промыванием осадка* (чтобы пептизировать осадок, его необходимо отмыть от коагулирующего электролита и ввести в среду стабилизатор).

В качестве стабилизаторов применяют электролиты, содержащие ионы, которые могут быть потенциалопределяющими. Их называют *пептизирующими электролитами*. Хорошо изучена пептизация свежесажженного гидроксида железа с помощью хлорного железа.

При пептизации, вызываемой действием чистого растворителя или растворенных веществ, происходит разрыв связей между частицами. Чем слабее эти связи, тем легче происходит пептизация.

#### **1.4. Мицеллярная теория строения коллоидных частиц**

В настоящее время общепринята мицеллярная теория строения коллоидной частицы, созданная и развитая А.В. Думским, П.Н. Песковым, С.М. Липатовым и др.

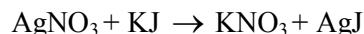
Согласно этой теории золь состоит из мицелл и дисперсионной среды с растворенными в ней веществами, которую называют *интермицеллярной жидкостью*. Мицелла в целом электрически нейтральна.

Мицелла состоит из агрегата (твердой фазы), на поверхности которого адсорбируются из дисперсионной среды потенциалопределяющие ионы и незначительное количество противоионов, образуя адсорбционный слой. Агрегат вместе с потенциалопределяющими ионами образует ядро.

Комплекс ядра с адсорбционными ионами называется *коллоидной частицей*, или *гранулой*. Противоионы окружают частицу диффузным слоем.

Потенциалопределяющими ионами обычно являются ионы, входящие в состав ядра (если в растворе имеется их избыток), или родственные ионы. То, какие ионы будут потенциалопределяющими, регулируется **правилом Панета — Фаянса**, которое формулируется следующим образом: *на поверхности агрегата предпочтительно адсорбируются ионы, способные достраивать кристаллическую решетку данного вещества и находящиеся в избытке или образующие с ионами, входящими в состав кристаллической решетки, малорастворимые соединения.*

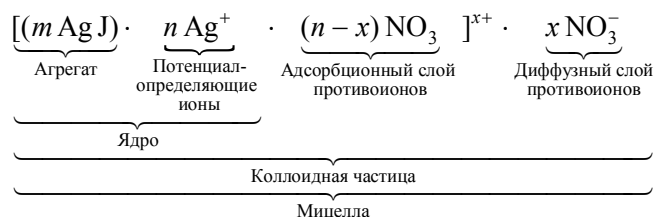
Например, осадок AgJ, полученный по реакции



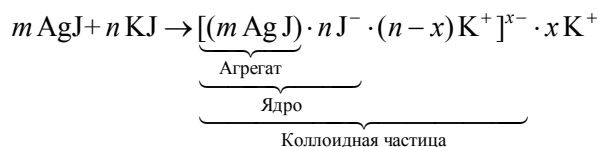
преимущественно адсорбирует ион J<sup>-</sup> либо ион Ag<sup>+</sup> (в зависимости от того, какой из этих ионов находится в избытке), но не ион K<sup>+</sup> или NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

Золь йодистого серебра получают сливанием разбавленных растворов AgNO<sub>3</sub> и KJ. В зависимости от того, какой из электролитов находится в избытке, можно получить золь с положительно или отрицательно заряженными коллоидными частицами.

При избытке AgNO<sub>3</sub> коллоидные частицы имеют положительный заряд в результате адсорбции потенциалопределяющих ионов Ag<sup>+</sup>. Противоионы NO<sub>3</sub><sup>-</sup> располагаются частично в адсорбционном слое, а в основном — в диффузном слое:



Тот же золь AgJ, полученный при избытке KJ, содержит отрицательно заряженные коллоидные частицы, полученные в результате адсорбции потенциалопределяющих ионов J<sup>-</sup>:



### 1.5. Стрoение двойного электрического слоя

*Мицелла* — электрически нейтральная структурная единица коллоидной системы, окруженная *двойным электрическим слоем (ДЭС)*.

Двойной электрический слой возникает в следующих случаях:

1) в результате ионной адсорбции (твердая поверхность, находящаяся в контакте с жидкостью, адсорбирует ионы из дисперсионной среды согласно правилу Панета — Фаянса);

2) в результате диссоциации молекул твердого вещества на поверхности с переходом ионов определенного знака в раствор;

3) в результате контакта полярного вещества твердой фазы с полярными молекулами дисперсионной среды при определенной ориентации полярных молекул.

Здесь справедливо **правило Кена**: *из двух контактирующих фаз положительно заряжается та, которая имеет более высокую диэлектрическую проницаемость.*

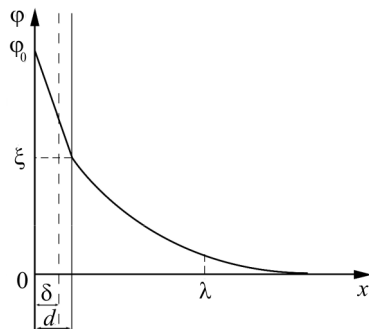
Вследствие этого при контакте с водой коллоидные частицы обычно заряжаются отрицательно.

Существование ДЭС на границе раздела фаз играет важную роль во многих явлениях, имеющих место в дисперсных системах: электростатическое взаимодействие частиц, которым определяется устойчивость или неустойчивость коллоидных систем, электрокинетические и электрокапиллярные явления.

Первые представления о строении ДЭС были высказаны Гельмгольцем. Он полагал, что ДЭС состоит из двух равномерно расположенных слоев зарядов противоположного знака. Это позволило рассматривать ДЭС как обычный плоский конденсатор, одна обкладка которого связана с твердой поверхностью частицы, а другая, несущая противоположный знак заряда, находится в жидкости на очень малом расстоянии от поверхности.

Вторая теория ДЭС была предложена Гуи и Чепменом. Согласно этой теории возле твердой поверхности, как и в любой другой части раствора, происходит тепловое движение ионов. Совместное воздействие на ДЭС электрического поля и теплового движения приводит к тому, что ДЭС оказывается не плоским, а размытым, диффузным.

Однако некоторые экспериментальные данные не укладывались в рамки предложенных теорий. Это было связано с упрощениями, принятыми авторами теорий. В частности, предполагалось, что диэлектрическая постоянная не зависит от расстояния от поверхности, а собственный объем ионов равен нулю. Кроме того, в теориях не учитывалась возможность специфической адсорбции ионов.



**Рис. 1.** Падение потенциала  $\varphi$  в двойном электрическом слое согласно теории Штерна

Теория строения ДЭС, учитывающая специфическую адсорбцию, и собственные размеры ионов, была предложена Штерном. Согласно теории Штерна на границе раздела фаз расположены потенциалопределяющие ионы, которые определяют заряд поверхности. Слой противоионов состоит из двух частей. Одна часть противоионов, прилегающая к поверхности, образует плотный адсорбционный слой (слой Гельмгольца). Противоионы прочно удерживаются у поверхности за счет действия электростатических сил и сил специфической адсорбции.

На рис. 1 представлен график, описывающий изменение потенциала электростатического поля, создаваемого двойным ионным слоем, по мере удаления от заряженной поверхности.

Потенциал поверхности на границе раздела фаз называют *термодинамическим потенциалом* и обозначают  $\varphi_0$ . Это скачок потенциала между заряженной потенциалобразующими ионами поверхностью и раствором. Чем больше потенциалопределяющих ионов на единице площади поверхности, тем больше абсолютная величина  $|\varphi_0|$ . Противоионы частично компенсируют в адсорбционном слое заряд поверхности. Падение потенциала в адсорбционном слое в рамках теории Штерна считается линейным:

$$\varphi = \varphi_0 - ax, \quad (2)$$

где  $a$  — постоянная величина;  $x$  — расстояние от твердой поверхности.

Толщина адсорбционного слоя  $\delta$  определяется размерами ионов, которые его составляют. Обычно она незначительна и не превышает  $2 \cdot 10^{-8}$  см.

Другая часть противоионов образует диффузный слой (слой Гуи) толщиной  $\lambda$ . Противоионы диффузного слоя полностью компенсируют заряд поверхности, и на некотором расстоянии от поверхности он становится равным нулю.

По теории Штерна падение потенциала в диффузном слое подчиняется экспоненциальному закону:

$$\varphi = \varphi_0 e^{-\alpha x}, \quad (3)$$

где  $\alpha = 1/\lambda$  — параметр Дебая ( $\lambda$  — толщина диффузного слоя, зависящая от концентрации ионов в дисперсионной среде; значение  $\lambda$  может достигать  $10^{-5}$  см).

Теория Штерна дала четкое определение электрокинетического потенциала ( $\xi$ -потенциала).

Под воздействием внешнего электрического поля ионы диффузного слоя перемещаются по поверхности, а ионы адсорбционного слоя удерживаются на поверхности. Таким образом, при движении в электрическом поле мицелла разрывается на коллоидную частицу и диффузные противоионы. Разрыв происходит по поверхности скольжения, а местоположение границы скольжения остается неясным. Предполагается, что поверхность скольжения проходит по границе адсорбционного и диффузионного слоев или несколько смещена в сторону диффузного слоя (расстояние  $d$  на рис. 1). Таким образом,  $\xi$ -потенциал можно определить как потенциал по границе скольжения, лежащий в пределах диффузной части двойного электрического слоя. Он равен скачку потенциала на границе адсорбционного и диффузного слоев. Значение  $\xi$ -потенциала можно определить экспериментально, измеряя скорость движения коллоидных частиц в электрическом поле.

Важнейшее следствие теории Штерна — зависимость  $\xi$ -потенциала от адсорбционной способности ионов — было подтверждено многочисленными экспериментальными данными.

Теория Штерна дала объяснение также явлению перезарядки коллоидных частиц.

## **1.6. Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем**

### ***1.6.1. Кинетическая и агрегативная устойчивость***

Проблема устойчивости дисперсных систем — одна из основных проблем коллоидной химии. Устойчивость системы зависит от размеров частиц дисперсной фазы, агрегатного состояния и вязкости дисперсионной среды, а также от присутствия примесей.

Дисперсная система является устойчивой, если степень дисперсности постоянна и при этом частицы равномерно распределены в дисперсионной среде.

В 1917 г. Н.П. Песков ввел понятия агрегативной и молекулярно-кинетической (кинетической, седиментационной) устойчивости коллоидных систем.

*Кинетической, или седиментационной, устойчивостью* называется способность системы сохранять равномерное распределение дисперсной фазы во всем объеме, т. е. способность противостоять действию силы тяжести. Она определяется кинетическими свойствами частиц, их броуновским движением, которое имеет тепловую природу, а также силой тяжести частиц. Коллоидные системы обладают высокой кинетической устойчивостью. В таких системах наблюдаются седиментационное равновесие. Осаждение частиц дисперсной фазы под влиянием силы тяжести называется *седиментацией*. Это явление, как правило, характерно для грубодисперсных систем, содержащих частицы крупных размеров.

*Агрегативная устойчивость* — способность системы к сохранению неизменной во времени степени дисперсности и индивидуальности частиц дисперсной фазы.

Агрегативная устойчивость обусловлена электростатическим фактором, т. е. наличием одноименного электрического заряда коллоидных частиц, по причине которого они взаимно отталкиваются.

Нарушение агрегативной устойчивости приводит к явлению коагуляции.

*Коагуляция* (от лат. coagulatio — свертывание, сгущение) — слипание частиц коллоидной системы при их столкновениях в процессе теплового (броуновского) движения. В результате коагуляции образуются рыхлые агрегаты неправильной формы. Дальнейшее увеличение размеров агрегатов приводит к седиментации.

Факторы, вызывающие коагуляцию, могут быть весьма разнообразными: изменение температуры, механическое воздействие, облучение, добавление различных электролитов, воздействие электрического и электромагнитного полей и т. д.

Ввиду малых размеров коллоидных частиц поверхность раздела фаз достигает огромных размеров и обладает большим избытком поверхностной энергии.

Поверхностную энергию можно рассчитать по формуле

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T\Delta S_s = \sigma s, \quad (4)$$

где  $T$  — температура;  $\Delta H_s$ ,  $\Delta S_s$  — изменение энтальпии и энтропии соответственно.

Таким образом, лиофобные дисперсные системы — это неравновесные, термодинамически неустойчивые системы, неустойчивость которых обусловлена наличием избыточной поверхностной энергии.

Уменьшения поверхностной энергии можно достичь:

1) уменьшением поверхностного натяжения ( $\sigma \rightarrow \min$  при  $s = \text{const}$ );

2) самопроизвольным уменьшением площади поверхности раздела фаз ( $s \rightarrow \min$  при  $\sigma = \text{const}$ ).

Это происходит за счет процессов, ведущих к укрупнению размеров частиц, т. е. к коагуляции. Таким образом, любая лиофобная дисперсная система неравновесна и рано или поздно начинает коагулировать. Однако это происходит не мгновенно. Некоторые лиофобные системы сохраняют устойчивость в течение суток и даже нескольких месяцев. Это связано с наличием факторов устойчивости.

#### ***1.6.2. Факторы агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем***

Различают термодинамические и кинетические факторы агрегативной устойчивости лиофобных дисперсных систем.

Поскольку движущей силой коагуляции является избыточная поверхностная энергия, к термодинамическим факторам устойчивости относят факторы, снижающие межфазное (поверхностное) натяжение. Кинетические факторы устойчивости, снижающие скорость коагуляции, связаны в основном с гидродинамическими свойствами среды.

К *термодинамическим факторам* агрегативной устойчивости относятся:

1) *энтропийный фактор*. Коагуляция приводит к уменьшению числа частиц в системе и, следовательно, к уменьшению энтропии



( $\Delta S < 0$ ). А так как  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta G = (\Delta H - T\Delta S) > 0$ , система стремится самопроизвольно оттолкнуть частицы друг от друга и равномерно распределить их по объему системы. Этот фактор работает, если частицы дисперсной фазы участвуют в тепловом движении;

2) *электростатический фактор*. Обусловлен возникновением на поверхности частиц ДЭС. Силы электростатического отталкивания между одноименно заряженными частицами не позволяют им приблизиться друг к другу и препятствуют коагуляции. Кроме того, появление электрического потенциала на межфазной поверхности приводит к снижению межфазного натяжения в результате адсорбции ионов;

3) *адсорбционно-сольватный фактор*. Обусловлен уменьшением сил поверхностного натяжения в результате взаимодействия дисперсионной среды с частицей дисперсной фазы. Этот фактор играет большую роль при стабилизации дисперсных систем.

К *кинетическим факторам* агрегативной устойчивости относятся:

1) *структурно-механический фактор*. Связан с образованием на поверхности дисперсной фазы пленок, обладающих упругостью, механической прочностью и препятствующих взаимодействию частиц;

2) *гидродинамический фактор*. Снижает скорость коагуляции благодаря повышению вязкости среды и изменению плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды.

Обычно агрегативная устойчивость системы обеспечивается сразу несколькими факторами. Особенно высокая устойчивость наблюдается при совместном действии термодинамических и кинетических факторов.

Причины, вызывающие коагуляцию, могут быть весьма разнообразными: изменение температуры, механическое воздействие, облучение, добавление различных электролитов и т.д. Наиболее часто коагуляция происходит под влиянием электролитов.

### ***1.6.3. Коагуляция электролитами***

В работах Г. Шульца, У. Гарди, Г. Пиктана, О. Линдера, Г. Френдлиха, Н.П. Пескова, А.В. Думанского, Г.А. Ребиндера, Б.В. Дерягина и других ученых приведен обширный экспериментальный

материал, который позволил установить закономерности коагуляции электролитами. Эти закономерности известны под названием правил коагуляции электролитами. Перечислим их.

1. Любой сильный электролит, добавленный к золю в достаточном количестве, вызывает его коагуляцию. Минимальная концентрация электролита, при которой начинается коагуляция, называется *порогом коагуляции*  $C_k$  (моль/л):

$$C_k = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V}, \quad (5)$$

где  $C_{эл}$  — концентрация электролита, моль/л;  $V_{эл}$  — объем электролита;  $V$  — объем системы,  $V = V_{эл} + V_3$ ;  $V_3$  — объем золя.

Величина, обратная порогу коагуляции, называется *коагулирующей способностью*  $V_k$ . Это объем золя, который коагулирует под действием 1 моль электролита. Чем меньше порог коагуляции, тем больше коагулирующая способность электролита:

$$V_k = \frac{1}{C_k}. \quad (6)$$

2. Коагулирующим действием обладает не весь электролит, а только тот ион, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. Этот ион называют *ионом-коагулянт*ом.

3. Коагулирующая способность иона-коагулянта тем больше, чем больше заряд иона. Количественно эта закономерность описывается *эмпирическим правилом Шульце — Гарди*:

$$C_k^I : C_k^{II} : C_k^{III} = 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6},$$

или в общем виде

$$C_k = K \frac{1}{Z^6}, \quad (7)$$

где  $C_k^I$ ,  $C_k^{II}$ ,  $C_k^{III}$  — порог коагуляции однозарядного, двухзарядного, трехзарядного иона;  $K$  — константа;  $Z$  — заряд иона.

4. Коагулирующая способность иона при одинаковом заряде тем больше, чем больше эффективный радиус иона. Коагулирующая способность органических ионов больше по сравнению с не-

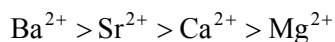
органическими. С увеличением радиуса иона возрастает его адсорбционная способность. Это связано с большой поляризуемостью таких ионов и, следовательно, с их способностью притягиваться поверхностью, состоящей из ионов или полярных молекул. Чем больше радиус иона, тем меньше (при одном и том же значении заряда), гидратация иона. Гидратация препятствует адсорбции иона, поскольку наличие гидратной оболочки уменьшает электрическое взаимодействие. Ряды ионов, составленные по их адсорбционной способности, называют *лиотропными рядами*, или *рядами Гофмейстера*.

Одновалентные катионы можно поставить в ряд по убыванию адсорбционной способности:



В этой же последовательности убывает и их коагулирующая способность.

Для двухвалентных катионов этот ряд имеет вид



Одновалентные анионы можно расположить в аналогичный ряд:



5. Коагуляция под воздействием электролитов наступает не в изоэлектрической точке, когда  $\xi$ -потенциал равен нулю, а при уменьшении  $\xi$ -потенциала до некоторого значения, равного 0,025...0,040 В. Это значение  $\xi$ -потенциала называют критическим.

#### ***1.6.4. Кинетика коагуляции электролитами***

Количественной характеристикой коагуляции является скорость коагуляции.

*Скорость коагуляции*  $w$  — это изменение концентрации коллоидных частиц в растворе в единицу времени при постоянном объеме системы:

$$w = -\frac{dv}{dt}, \quad (8)$$

где  $v$  — концентрация частиц;  $t$  — время коагуляции.

Степень коагуляции  $\alpha$  равна

$$\alpha = \frac{z_{\text{эф}}}{z}, \quad (9)$$

где  $z$  — общее число столкновений частиц в единицу времени;  $z_{\text{эф}}$  — число эффективных столкновений (т. е. столкновений, приводящих к коагуляции) в единицу времени.

При  $\alpha = 0$  коагуляция не происходит, коллоидный раствор агрегативно устойчив.

При  $\alpha = 1$  происходит быстрая коагуляция, так как каждое столкновение частиц приводит к их слипанию.

При  $0 < \alpha < 1$  наблюдается медленная коагуляция, т. е. только некоторые столкновения частиц приводят к их слипанию.

Слипание частиц при их столкновении начинается после преодоления потенциального барьера коагуляции. Это происходит только в том случае, если коллоидные частицы будут обладать кинетической энергией, достаточной для преодоления потенциального барьера. Таким образом, для увеличения степени коагуляции необходимо уменьшать высоту потенциального барьера. Это может быть достигнуто добавлением к золю электролита-коагулянта.

На графике зависимости скорости коагуляции  $w$  от концентрации электролита  $C_{\text{эл}}$  (рис. 2) видны три области.

В области I лиофобный золь агрегативно устойчив:

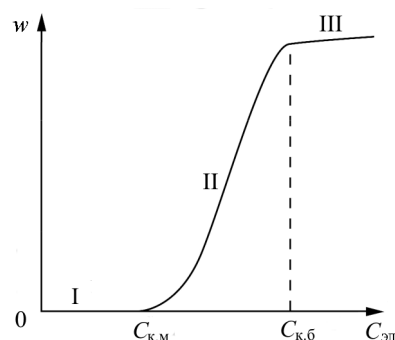
$$w = -\frac{dv}{dt} = 0; \quad \alpha = 0.$$

В области II наблюдается медленная коагуляция:

$$w = -\frac{dv}{dt} > 0; \quad 0 < \alpha < 1$$

( $C_{\text{к.м}}$  — порог медленной коагуляции).

В области III каждое столкновение приводит к слипанию частиц, происходит быстрая коагуляция:



**Рис. 2.** Зависимость скорости коагуляции  $w$  от концентрации электролита  $C_{\text{эл}}$

$$w = -\frac{dv}{dt} > 0; \quad \alpha = 1$$

( $C_{к.б}$  — порог быстрой коагуляции).

Теория быстрой коагуляции была разработана в 1916 г. М. Смолуховским. Она основана на следующих положениях.

1. Рассматривается моодисперсная система с радиусом частиц  $r$ .
2. Все столкновения частиц являются эффективными, при этом учитываются столкновения только первичных частиц.
3. Кинетика коагуляции подобна кинетике бимолекулярной реакции:

$$-\frac{dv}{dt} = kv^2, \quad (10)$$

где  $k$  — константа скорости коагуляции.

После интегрирования уравнения (10) получим

$$\frac{1}{v_t} - \frac{1}{v_0} = kt; \quad v_t = \frac{v_0}{1 + v_0 kt}, \quad (11)$$

где  $v_0$  — концентрация частиц золя в начальный момент времени;  
 $v_t$  — концентрация частиц золя в момент времени  $t$ .

Согласно теории быстрой коагуляции константа коагуляции зависит от коэффициента диффузии  $D$  и может быть вычислена по уравнению

$$k = 16\pi Dr, \quad (12)$$

где  $r$  — радиус частиц дисперсной фазы.

Подставив в уравнение (12) вместо коэффициента диффузии  $D$  уравнение Эйнштейна, связывающее коэффициент диффузии с вязкостью среды  $\eta$ , получим

$$k = \frac{8RT}{3N_A \eta}, \quad (13)$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — температура;  
 $N_A$  — число Авогадро;  $\eta$  — вязкость среды.

Несмотря на допущения, теория Смолуховского неоднократно проверялась экспериментально и получила блестящее подтверждение.

Медленная коагуляция связана с неполной эффективностью столкновений вследствие существования энергетического барьера. Теория медленной коагуляции была разработана Н. Фуксом. Им был введен в кинетическое уравнение коагуляции множитель, учитывающий энергетический барьер коагуляции  $\Delta U_k$ :

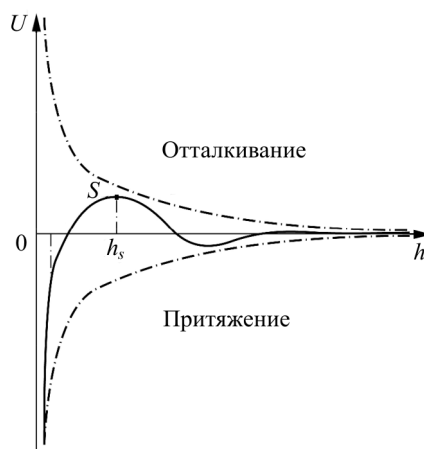
$$k_{к.м} = k_{к.б} P \exp\left(-\frac{\Delta U_k}{k_B T}\right), \quad (14)$$

где  $k_{к.м}$  — константа скорости медленной коагуляции;  $k_{к.б}$  — константа скорости быстрой коагуляции;  $P$  — стерический фактор;  $\Delta U_k$  — потенциальный барьер коагуляции;  $k_B$  — постоянная Больцмана.

### 1.6.5. Теория ДЛФО

Физическая теория устойчивости и коагуляции электролитами развита Б.В. Дерягиным, Л.Д. Ландау, а также учеными Э. Фервеем и Я. Овербеком (теория ДЛФО).

Теория ДЛФО основана на традиционном представлении о соотношении сил притяжения и отталкивания при сближении одноименно заряженных коллоидных частиц. При столкновении коллоидных частиц в результате броуновского движения на них действуют ван-дер-ваальсовы силы молекулярного притяжения. Сближению препятствует электростатическое отталкивание, возникающее лишь при перекрытии диффузных слоев коллоидных частиц. При малом расстоянии между частицами силы притяжения преобладают над силами броуновского дви-



**Рис. 3.** Зависимость энергии взаимодействия двух одноименно заряженных коллоидных частиц от расстояния  $h$  между ними

жения, в результате чего частицы слипаются. Суммарная энергия сил взаимодействия двух коллоидных частиц в зависимости от расстояния между их поверхностями выражается потенциальной кривой (сплошная линия на рис. 3). При ее построении энергию отталкивания считают положительной, а энергию притяжения — отрицательной.

При больших расстояниях между частицами  $h \gg h_s$  преобладают силы притяжения. При расстояниях, соответствующих перекрытию ионных оболочек (точка  $S$ ), возникает потенциальный барьер, препятствующий сближению частиц. Для коагуляции нужно уменьшить высоту потенциального барьера, для чего в коллоидную систему вводят электролит-коагулянт.

Теория ДЛФО дает возможность вычислить порог быстрой коагуляции  $C_{к.б.}$ :

$$C_{к.б.} = B \frac{\varepsilon (k_B T)^5}{A^2 e^6 Z^6}, \quad (15)$$

где  $A$  и  $B$  — константы, которые могут быть рассчитаны;  $\varepsilon$  — диэлектрическая постоянная среды;  $e$  — заряд электрона;  $Z$  — заряд иона-коагулянта.

Это уравнение хорошо согласуется с эмпирическим правилом Шульце — Гарди:

$$C_{к.б.} = K \frac{1}{Z^6}, \quad (16)$$

где  $K$  — константа.

Природа сил отталкивания, возникающих при сближении мицеллы, сложнее, чем природа сил кулоновского взаимодействия. Б.В. Дерягин показал, что в этом случае возникает расклинивающее давление.

#### **1.6.6. Виды коагуляции электролитами**

При коагуляции лиофобных зольей электролитами различают концентрационную и нейтрализационную коагуляцию.

*Концентрационная коагуляция* происходит под действием индифферентных электролитов, т. е. электролитов, не способных к

специфической адсорбции. В соответствии с правилом Панета — Фаянса ионы этих электролитов не могут быть потенциалопределяющими. Следовательно, добавление индифферентных электролитов не может изменить потенциал поверхности  $\varphi_0$ , однако приводит к изменению толщины диффузного слоя.

На диффузный слой мицеллы влияют только те ионы добавляемого электролита, заряд которых совпадает с зарядом противоионов мицеллы. Именно эти ионы сжимают ДЭС, что приводит к перемещению ионов из диффузного в адсорбционный слой, уменьшению  $\xi$ -потенциала и коагуляции. Так как в данном случае причиной коагуляции является увеличение концентрации противоионов, она называется концентрационной.

Таким образом, добавление индифферентных электролитов вызывает сжатие ДЭС. Чем больше заряд противоиона, тем сильнее сжимается ДЭС.

Для данного механизма коагуляции порог быстрой коагуляции подчиняется уравнению Дерягина — Ландау (эмпирическое правило Шульце — Гарди (16)).

*Нейтрализационная (адсорбционная) коагуляция* вызывается неиндифферентными электролитами, содержащими ионы, способные адсорбироваться твердой поверхностью агрегата мицеллы и нейтрализовать заряды потенциалобразующего слоя. Это приводит к снижению потенциала поверхности  $\varphi_0$  и величины  $\xi$ -потенциала. В результате ослабляются силы электростатического отталкивания и происходит слипание частиц. При нейтрализационной коагуляции порог быстрой коагуляции обратно пропорционален квадрату зарядов противоионов (*правило Эйлерса — Корфа*):

$$C_{к.б} = K^1 \frac{1}{Z^6}. \quad (17)$$

Так как причиной коагуляции в данном случае является нейтрализация потенциалопределяющих ионов, такую коагуляцию называют нейтрализационной.

Для полной нейтрализации неиндифферентный электролит следует добавить в строго эквивалентном количестве. При избытке электролита происходит перезарядка коллоидных частиц (явление неправильных рядов). Перезарядка поверхности под влиянием не-



индифферентного электролита сопровождается изменением знака термодинамического потенциала  $\varphi_0$ .

Количество адсорбируемого вещества при специфической адсорбции повышается с увеличением заряда адсорбируемого иона. Поэтому вклад нейтрализационной коагуляции растет при переходе к электролитам с многовалентными ионами.

### **1.7. Стабилизация коллоидных растворов лиофобных зольей**

Стабилизация лиофобных дисперсных систем проводится для повышения их агрегативной устойчивости, т. е. для предотвращения коагуляции. В качестве стабилизаторов обычно используются поверхностно-активные вещества (ПАВ) и высокомолекулярные соединения (ВМС) — белки, углеводы, пектины.

При введении в раствор лиофобного золя небольших концентраций ВМС или ПАВ устойчивость золя значительно повышается в результате увеличения порога коагуляции. На этом свойстве основано явление защиты лиофобных зольей от слипания частиц, которое называется *коллоидной защитой*.

Механизм защитного действия связан с образованием адсорбционного слоя введенного вещества на поверхности частиц дисперсной фазы.

Адсорбирующие макромолекулы, содержащие полярные группы, хорошо гидратируются и образуют вокруг коллоидных частиц мощные гидратные оболочки, препятствующие слипанию частиц (адсорбционно-сольватный фактор).

Огромную роль в стабилизации играет также структурно-механический фактор, связанный с формированием на поверхности частиц структурированных адсорбционных слоев из молекул полимера или ПАВ, обладающего упругостью, высокой вязкостью и механической прочностью. Особенно сильное стабилизирующее воздействие имеют ПАВ и ВМС, которые образуют на поверхности частиц двухмерную пленку с улучшенными структурно-механическими свойствами. К таким веществам относятся длинноцепочечные ПАВ (соли и эфиры высших карбоновых кислот) и ионные ВМС — полиэлектролиты (желатина, казеин, замещенные эфиры целлюлозы и др.).

Изучение свойств стабилизированных золей показывает, что в результате адсорбции на поверхности коллоидных частиц молекул ПАВ или ВМС защищенные золи приобретают некоторые свойства веществ, примененных для их защиты. Например, растворы ВМС малочувствительны к добавлению электролитов. Стабилизированные ВМС золи ведут себя так же, как растворы ВМС, в частности не подчиняются правилу Шульце — Гарди, т. е. валентность иона-коагулянта практически не влияет на значение порога коагуляции.

При использовании стабилизаторов нужно учитывать свойства стабилизатора, условия стабилизации, а также концентрацию используемых веществ. В частности, при низких концентрациях стабилизатора устойчивость системы может снизиться. Избыток стабилизатора может привести к коагуляции, так как в этом случае возможно формирование второго слоя молекул стабилизатора, ориентированного противоположным образом к первому слою.

Защитная способность растворов полимеров или ПАВ для данного золя характеризуется *защитным числом стабилизатора*  $S$  — количеством вещества, необходимого для стабилизации единицы объема золя.

Защитное число стабилизатора  $S$  рассчитывают по уравнению

$$S = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{защ}}}{V}, \quad (18)$$

где  $C_{\text{ст}}$  — концентрация раствора стабилизатора, г/л;  $V_{\text{защ}}$  — объем раствора стабилизатора, необходимого для предотвращения коагуляции золя;  $V$  — объем золя.

Стабилизация золей имеет очень большое значение для многих процессов, используемых в биологии и медицине, например для изготовления лекарственных препаратов.

## 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ ПО КОЛЛОИДНОЙ ХИМИИ

### 2.1. Практические указания к выполнению лабораторных работ

Методические указания содержат описание лабораторных работ, в которых рассматриваются методы получения и определения знака заряда коллоидных частиц, коагуляция лиофобных золей электролитами, стабилизация коллоидных систем, а также коагуляция золей с различным знаком заряда коллоидных частиц.

При постановке этих работ использовалась измерительная система «L-микро», разработанная Д.М. Жилиным. Эта система представляет собой комплект датчиков, подключаемых к компьютеру через измерительный блок. Датчики обеспечивают сбор количественной информации и преобразуют измеряемые параметры в напряжение. Компьютерный измерительный блок преобразует напряжение на выходе датчика в сигнал, который может быть прочитан компьютером. Компьютер пересчитывает сигнал с измерительного блока в значение измеряемого параметра по заданной программе, которая разбита на сценарии в зависимости от используемого набора датчиков.

Во всех лабораторных работах используется *метод фотоколориметрического титрования с компьютерным и программным обеспечением.*

#### 2.1.1. Подготовка к работе

1. Собрать установку для фотоколориметрического титрования (рис. 4). К первому разъему измерительного блока подключить датчик оптической плотности ( $\lambda = 590$  нм), ко второму — датчик

объема жидкого реагента. Оптическую кювету поставить на магнитную мешалку.

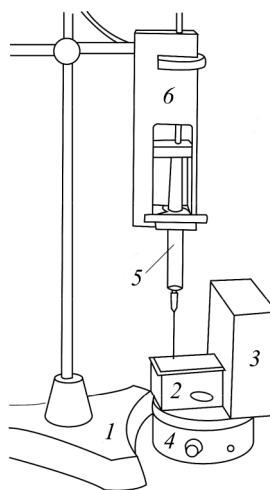
2. Присоединить к датчику объема жидкого реагента шприц объемом 10 мл, заполненный электролитом-коагулянт (поршень шприца должен войти до упора в толкатель датчика так, чтобы на кончике иглы шприца появилась капля раствора).

3. Перед настройкой оборудования налить в кювету 80 мл дистиллированной воды. Надеть на кювету датчик оптической плотности и включить магнитную мешалку.

4. В меню программы «L-Химия — Практикум» выбрать следующий сценарий: *Титрование* → *Титрование с контролем одного параметра* → *Титрование с контролем оптической плотности* → *Автоматическое определение объема титранта*.

**Рис. 4.** Установка для фотоколориметрического титрования:

1 — штатив; 2 — кювета; 3 — датчик оптической плотности; 4 — магнитная мешалка; 5 — шприц; 6 — датчик объема жидкого реагента



5. Настроить датчик оптической плотности. Войти в меню «Настройка оборудования». Программа предложит измерить уровень фоновой засветки приемника излучения. Для этого необходимо перекрыть источник света, введя через щель в задней стенке полосу непрозрачной черной бумаги, и нажать на экранную кнопку «Далее». В окне появится значение напряжения на приемнике при полном поглощении. Если оно не превышает значение  $-8$  В (например, равно  $-8,956$ ), следует снова нажать экранную кнопку

«Далее». Затем программа предложит ввести значение напряжения на чувствительном элементе при полном пропускании света (измерение уровня сигнала при отсутствии поглощения). Нажать экранную кнопку «Далее», в окне появится значение напряжения на приемнике при полном пропускании. Если это значение лежит в диапазоне 3...7 В, еще раз нажать экранную кнопку «Далее».

6. Настроить датчик объема жидкого реагента. Для этого необходимо ввести объем шприца и длину шкалы ( $V = 10$  мл,  $l = 49$  мм). После завершения настройки можно переходить к измерениям.

### **2.1.2. Обработка результатов**

1. Открыть файл зависимости оптической плотности от объема раствора электролита (в первом столбце файла указан объем добавленного электролита, во втором — значения оптической плотности при этом объеме).

2. Для перевода данных в Microsoft Excel требуется заменить все точки в десятичных дробях запятыми. Далее нужно копировать значения из текстового файла с данными эксперимента в файл «Порог коагуляции». Для этого следует выделить их и нажать правую кнопку мыши, в выпадающем меню выбрать команду «Копировать», запустить программу Microsoft Excel и открыть файл «Порог коагуляции», выбрав на главной панели меню «Файл». В выпадающем меню следует выбрать команду «Открыть» и найти нужный файл. Затем следует щелкнуть правой кнопкой мыши на первой ячейке и выбрать команду «Вставить». Два столбца заполнятся начальными данными.

3. Используя «Мастер диаграмм», построить график зависимости оптической плотности от объема добавленного электролита  $D = f(V_{\text{эл}})$ .

При выполнении каждой лабораторной работы обратить внимание на подраздел «Порядок выполнения работы», в котором подробно описаны методики выполнения каждого опыта и последовательность их проведения, а также на подраздел «Требования к отчету», в котором указано, как должны быть обработаны результаты экспериментов и какие данные нужно представить для оформления и защиты данной работы.

## **2.2. Лабораторная работа № 1. ПОЛУЧЕНИЕ КОЛЛОИДНЫХ РАСТВОРОВ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАКА ЗАРЯДА КОЛЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ. ВЗАИМНАЯ КОАГУЛЯЦИЯ ЗОЛЕЙ**

*Цели работы:*

- 1) освоить методику получения золей;
- 2) определить знак заряда коллоидных частиц;
- 3) изучить явление взаимной коагуляции золей.

*Оборудование и реактивы:*

- компьютер с измерительным блоком;
- датчик объема жидкого реагента;
- шприц на 10 мл;
- датчик оптической плотности ( $\lambda = 590$  нм);
- оптическая кювета;
- магнитная мешалка;
- насыщенный раствор  $\text{FeCl}_3$ ; 1,5%-ный раствор  $\text{KMnO}_4$ ; 1 %-ный раствор  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ; 1 М раствор  $\text{FeCl}_3$ .

### **2.2.1. Краткие теоретические сведения**

Поскольку коллоидные системы по размерам частиц дисперсной фазы занимают промежуточное положение между истинными растворами и грубодисперсными системами, их можно получить конденсацией молекул или ионов (метод конденсации), дроблением более крупных частиц до нужной степени дисперсности (метод диспергирования) и методом пептизации (*более подробно методы получения коллоидных систем рассмотрены в разд. 1*).

Для определения знака заряда коллоидных частиц используются следующие методы.

*Метод капиллярного анализа.* Он основан на том, что некоторые вещества (целлюлоза, стекло, шелк и др.) при погружении в воду заряжаются отрицательно. В качестве такой заряженной поверхности может быть использована поверхность капилляров фильтровальной бумаги. При погружении в воду куска фильтровальной бумаги целлюлозные стенки капилляров заряжаются отрицательно, а прилегающая к ним вода — положительно. Если в

воде находятся заряженные коллоидные частицы, то передвижение их возможно только тогда, когда они заряжены отрицательно. Если частицы заряжены положительно, то их подъем по бумаге невозможен, так как они притягиваются стенками капилляров и оседают на них.

*Метод электрофореза.* Под воздействием электрического поля в коллоидном растворе наблюдается движение частиц твердой фазы золя относительно жидкости. Ядро мицеллы вместе с адсорбционным слоем противоионов движется к одному электроду, а противоионы диффузного слоя — к другому. Перемещение заряженных частиц дисперсной фазы в неподвижной среде к одному из полюсов под воздействием внешнего электрического поля называется электрофорезом.

Помещая в U-образную трубку золь и вводя в оба колена трубки медные электроды, соединенные с источником постоянного тока, можно определить знак заряда коллоидных частиц. Положительно заряженные частицы накапливаются у катода (наблюдается усиление мути), а у анода золь просветляется (ослабление мути).

В данной лабораторной работе исследуются некоторые свойства золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и диоксида марганца ( $\text{MnO}_2$ ), имеющих противоположные заряды коллоидных частиц. При взаимодействии двух противоположно заряженных лиофобных золь наблюдается явление взаимной коагуляции.

Экспериментально было показано, что наиболее полная коагуляция происходит при взаимной нейтрализации зарядов частиц. При избытке одного из коллоидных растворов ионы одного из золь перераспределяются, образуя измененные двойные слои вокруг частиц. В результате возникает устойчивая система, знак которой определяется знаком заряда частиц, содержащихся в избыточном коллоидном растворе. Электростатическое взаимодействие — не единственная причина взаимной коагуляции. Между частицами возможно также адсорбционное, а иногда и химическое взаимодействие.

Явление взаимной коагуляции играет большую роль в почвенных процессах: часть содержащихся в почве коллоидов образуется в результате взаимной коагуляции положительно заряженных золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и отрицательно заряженных золь

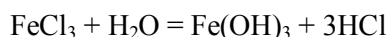
кремневой кислоты, а также гуминовых веществ. Явление взаимной коагуляции золь используется при очистке воды от органических веществ.

### **2.2.2. Порядок выполнения работы**

*Опыт 1.* Получение золя гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  методом конденсации.

В колбу налить 100 мл дистиллированной воды и довести до кипения.

К кипящей воде прибавить 6–8 капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . При этом энергично протекает гидролиз хлорида железа и появляющиеся молекулы гидроксида железа конденсируются в коллоидные частицы. Образующийся золь  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  имеет вишнево-коричневый цвет:



Привести формулу строения мицеллы, если стабилизатором является избыток электролита  $\text{FeCl}_3$ .

*Опыт 2.* Получение золя диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  методом конденсации.

В коническую колбу пипеткой внести 10 мл 1,5 %-ного раствора  $\text{KMnO}_4$  и разбавить раствор дистиллированной водой до 100 мл. Добавить по каплям 3...4 мл 1 %-ного раствора  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Образуется вишнево-красный золь диоксида марганца:



Привести формулу строения мицеллы, если стабилизатором является избыток электролита  $\text{KMnO}_4$ .

*Опыт 3.* Получение золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  методом пептизации.

В колбу объемом 250 мл внести пипеткой 5 мл 1 М раствора  $\text{FeCl}_3$ , добавить 100 мл дистиллированной воды и прилить небольшой избыток водного раствора аммиака до полного осаждения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Заполнить колбу доверху дистиллированной водой и дать осадку отстояться. Полученную взвесь отфильтровать (если фильтрат непрозрачный, добавить на фильтр несколько капель



раствора аммиака). Осадок многократно промыть дистиллированной водой (декантировать) до полного исчезновения запаха аммиака. Затем лопаточкой снять осадок с фильтра и перенести в колбу или в стакан. Объем раствора довести до 150 мл. Добавить пептизатор — 15–20 капель насыщенного раствора  $\text{FeCl}_3$ . Нагреть раствор на водяной бане, периодически взбалтывая. Если осадок останется, добавить еще несколько капель пептизатора.

*Опыт 4.* Определение знака заряда коллоидных частиц золей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}_2$  методом электрофореза.

Поместить поочередно золи  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}_2$ , полученные в предыдущих опытах, в U-образную трубку, введя в оба колена трубки медные электроды. В течение 5 мин провести электрофорез, подключив электроды к источнику постоянного тока. По просветлению золя у одного электрода и отложению дисперсной фазы на другом электроде сделать вывод о знаке заряда коллоидных частиц золей.

*Опыт 5.* Определение знака заряда коллоидных частиц золей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}_2$  капиллярным методом.

Для определения знака заряда коллоидных частиц используются золи, полученные в предыдущих опытах.

Налить в маленькие стаканчики по 10 мл каждого золя и опустить в них по одинаковой узкой полоске фильтровальной бумаги размером  $1,5 \times 10$  см (бумага должна быть толстой и рыхлой). Полоска бумаги не должна касаться стенок стакана. Верхние концы полосок приложить к деревянной планке, закрепленной в лапке штатива. Через 20–30 мин измерить высоту подъема воды и коллоидных частиц золей  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}_2$ . Если частицы заряжены положительно, их подъем невозможен, так как они притягиваются стенками капилляров фильтровальной бумаги, заряжающихся отрицательно.

*Опыт 6.* Взаимная коагуляция положительно заряженного золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и отрицательно заряженного золя  $\text{MnO}_2$ .

Опыт выполняется на установке для фотоколориметрического титрования с компьютерным и программным обеспечением. Схема установки и ее подготовка к работе описаны в подразд. 2.1.1.

*Порядок выполнения опыта 6.*

1. Собрать установку для фотоколориметрического титрования (см. рис. 4) и провести настройку оборудования.

2. После настройки датчиков оптической плотности и объема жидкого реагента вылить из оптической кюветы дистиллированную воду, налить в нее 70 мл золя  $\text{MnO}_2$  и включить магнитную мешалку.

3. Присоединить к датчику объема жидкого реагента шприц объемом 10 мл, заполненный золем  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (оптическая плотность растворов золей до опыта не должна превышать 0,5).

4. Нажать экранную кнопку «Пуск» и перейти в окно измерений (появится экран с системой координат: по оси ординат будет фиксироваться оптическая плотность коллоидной системы, а по оси абсцисс — объем добавленного для коагуляции золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

5. Нажать экранную кнопку «Выбор» и ввести в компьютер значение оптической плотности исходного раствора золя  $\text{MnO}_2$ .

Вращая рукоятку датчика объема жидкого реагента, постепенно добавлять к золю  $\text{MnO}_2$  по 0,2...0,3 мл коллоидного раствора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (при этом следует каждый раз нажимать кнопку «Выбор», чтобы ввести в компьютер показания оптической плотности). При коагуляции оптическая плотность возрастает. Золь  $\text{MnO}_2$  нужно добавлять до стабилизации показаний оптической плотности.

6. Для остановки измерений нажать сначала экранную кнопку «Стоп», затем кнопку «X», а для сохранения результатов опыта — кнопку «Архив».

### **2.2.3. Требования к отчету**

При оформлении отчета необходимо:

- 1) записать формулы строения мицелл исследуемых золей;
- 2) привести экспериментальные данные опытов 4 и 5 и сделать вывод о знаке заряда коллоидных частиц;
- 3) по результатам опыта 4 построить график зависимости оптической плотности коллоидного раствора от объема добавленного золя;
- 4) на графике отметить зоны устойчивости и зоны коагуляции двух золей и объяснить происходящие явления.

### 2.3. Лабораторная работа № 2. ВЛИЯНИЕ ЗАРЯДА ИОНА НА КОАГУЛИРУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА

#### *Цели работы:*

- 1) определение порога коагуляции исследуемого золя при добавлении различных электролитов;
- 2) изучение зависимости порога быстрой коагуляции от заряда коагулирующего иона.

Лабораторная работа № 2 состоит из двух частей:

- части А «Изучение влияния заряда иона на порог быстрой коагуляции золя диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  с отрицательно заряженными коллоидными частицами». В этой части работы нужно определить порог коагуляции золя  $\text{MnO}_2$  электролитами, содержащими положительно заряженные ионы различного заряда. Необходимо провести три опыта, в которых в качестве коагулирующих электролитов используются: 4,5 М раствор  $\text{NaCl}$ , 0,1 М раствор  $\text{MgCl}_2$ , 0,025 М раствор  $\text{FeCl}_3$ ;

- части Б «Изучение влияния заряда иона на порог быстрой коагуляции золя гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  с положительно заряженными коллоидными частицами». Здесь определяется порог коагуляции золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  электролитами, содержащими отрицательно заряженные ионы разного заряда. Необходимо провести три опыта, в которых в качестве коагулирующих электролитов используются 1,5 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 0,05 М раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , 0,005 М раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

#### *Оборудование и реактивы:*

- компьютер с измерительным блоком;
- датчик объема жидкого реагента;
- шприц объемом 10 мл;
- датчик оптической плотности ( $\lambda = 590 \text{ нм}$ );
- оптическая кювета;
- магнитная мешалка;
- 4,5 М раствор  $\text{NaCl}$ ; 0,1 М раствор  $\text{MgCl}_2$ ; 0,025 М раствор  $\text{FeCl}_3$ ; 1,5 М раствор  $\text{CH}_3\text{COONa}$ ; 0,05 М раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 0,005 М раствор  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Исследование коагуляции электролитами проводится путем измерения оптической плотности раствора на установке для фото-

колориметрического титрования с компьютерным и программным обеспечением. Схема установки и ее подготовка к работе описаны в подразд. 2.1.1.

### **2.3.1. Порядок выполнения работы**

Работу проводят в следующем порядке.

1. Собрать установку для фотоколориметрического титрования (см. рис. 4) и выполнить настройку оборудования (см. подразд. 2.1.1).

2. После настройки датчиков оптической плотности и объема жидкого реагента вылить из оптической кюветы дистиллированную воду и налить в нее 80 мл исследуемого золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{MnO}_2$ , в зависимости от того, какую часть работы вы выполняете. Включить магнитную мешалку.

Присоединить к датчику объема жидкого реагента шприц объемом 10 мл, заполненный электролитом, который используется для коагуляции.

Нажать экранную кнопку «Пуск» и перейти в окно измерений. Нажать экранную кнопку «Выбор» и ввести в компьютер значение оптической плотности исходного раствора золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{MnO}_2$ .

3. Вращая рукоятку датчика объема жидкого реагента, постепенно добавлять к золю, находящемуся в кювете, по 0,2...0,3 мл электролита, используемого для коагуляции (каждый раз нажимать кнопку «Выбор», чтобы ввести в компьютер показания оптической плотности). При коагуляции оптическая плотность возрастает. Электролит нужно добавлять до стабилизации показаний оптической плотности.

4. Для остановки измерений сначала нажать экранную кнопку «Стоп», затем кнопку «X», а для сохранения результатов опыта — кнопку «Архив», после чего появится стандартное окно сохранения файлов Windows. Данные сохранить на диске D, присвоив файлу соответствующее имя.

5. После окончания первого опыта провести аналогичные измерения с другими электролитами — коагулянтами, указанными в работе, в зависимости от того, какую часть работы вы выполняете.

### 2.3.2. Обработка результатов

1. Открыть файл с экспериментальными данными. Используя «Мастер диаграмм», построить графики зависимости оптической плотности золя от объема добавленного электролита  $D = f(V_{\text{эл}})$  (см. подразд. 2.1.1).

2. По точке максимума на графиках определить пороговые объемы электролита  $V_{\text{к}}$ , вызывающие быструю коагуляцию золя.

3. Если экспериментальные кривые не имеют четко выраженной точки перегиба, для более точного определения координаты точки максимума необходимо построить график  $dD/dV_{\text{эл}} = f(V_{\text{эл}})$ . Значение  $dD/dV_{\text{эл}}$  найти как отношение отрезков. Перпендикуляр, опущенный на ось абсцисс из точки пересечения двух кривых, будет соответствовать пороговому объему электролита.

4. Рассчитать порог быстрой коагуляции  $C_{\text{к}}$  по формуле

$$C_{\text{к}} = \frac{C_{\text{эл}} V_{\text{эл}}}{V},$$

где  $C_{\text{эл}}$  — концентрация электролита, моль/л;  $V_{\text{эл}}$  — объем электролита;  $V = V_{\text{эл}} + V_{\text{з}}$  ( $V_{\text{з}}$  — объем золя).

5. Определить зависимость порога быстрой коагуляции от заряда иона-коагулянта.

Используя уравнения (16) и (17) (см. подразд. 1.6.6), сделать вывод о механизме коагуляции.

### 2.3.3. Требования к отчету

В отчете необходимо привести:

- 1) формулу строения мицеллы золя;
- 2) графики зависимостей  $D = f(V_{\text{эл}})$  и  $dD/dV_{\text{эл}} = f(V_{\text{эл}})$ , если вы определяли порог коагуляции графическим методом;
- 3) объем электролита, соответствующий порогу коагуляции;
- 4) значения порога коагуляции при добавлении различных электролитов;
- 5) зависимость порога быстрой коагуляции от заряда иона-коагулянта.

## 2.4. Лабораторная работа № 3. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЛИОФОБНЫХ ЗОЛЕЙ. КОЛЛОИДНАЯ ЗАЩИТА

*Цели работы:*

- 1) определение порога электролитной коагуляции золя;
- 2) ознакомление с явлением коллоидной защиты;
- 3) определение защитного числа желатины для данного золя;

Лабораторная работа № 3 состоит из двух частей:

- части А «Изучение коагуляции золя гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  0,05 М раствором  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и стабилизация его раствором желатины концентрацией 10 г/л»;

- части Б «Изучение коагуляции золя диоксида марганца  $\text{MnO}_2$  0,1 М раствором  $\text{MgCl}_2$  и стабилизация его раствором желатины концентрацией 0,1 г/л».

В работе применяется метод фотоколориметрического титрования. Студенты выполняют либо часть А, либо часть Б по указанию преподавателя.

*Оборудование и реактивы:*

- компьютер с измерительным блоком;
- датчик объема жидкого реагента;
- шприц объемом 10 мл;
- датчик оптической плотности ( $\lambda = 590$  нм);
- оптическая кювета;
- магнитная мешалка;
- 0,1 М раствор  $\text{MgCl}_2$ ; 0,05 М раствор  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; коллоидные растворы  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  и  $\text{MnO}_2$ .

### 2.4.1. План выполнения работы

1. Используя датчик оптической плотности, экспериментально определить зависимость оптической плотности раствора золя от объема добавленного для коагуляции электролита ( $\text{K}_2\text{SO}_4$  для коагуляции золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  или  $\text{MgCl}_2$  для коагуляции золя  $\text{MnO}_2$ ).

2. Построить график зависимости оптической плотности раствора золя от объема добавленного электролита  $D = f(V_{\text{эл}})$  и по точке максимума определить пороговый объем электролита  $V_{\text{к}}$ , вызывающий быструю коагуляцию.

3. Рассчитать порог быстрой коагуляции по формуле

$$C_k = \frac{C_{эл} V_{эл}}{V},$$

где  $C_{эл}$  — концентрация электролита, моль/л;  $V_{эл}$  — объем электролита;  $V = V_{эл} + V_3$  ( $V_3$  — объем золя).

4. Определить защитное число желатины  $S$  (грамм на литр золя) относительно исследуемого золя  $Fe(OH)_3$  или  $MnO_2$  по формуле

$$S = \frac{C_{ст} V_{защ}}{V},$$

где  $C_{ст}$  — концентрация раствора стабилизатора, г/л;  $V_{защ}$  — объем раствора стабилизатора, необходимый для предотвращения коагуляции золя, мл;  $V$  — объем системы, мл.

#### **2.4.2. Порядок выполнения работы**

1. Собрать установку для фотоколориметрического титрования (см. рис. 4) и настроить оборудование (см. подразд. 2.1.1).

2. После настройки датчиков оптической плотности и объема жидкого реагента вылить из оптической кюветы дистиллированную воду, налить в нее 80 мл исследуемого золя ( $Fe(OH)_3$  или  $MnO_2$ ). Включить магнитную мешалку.

3. Присоединить к датчику объема жидкого реагента шприц объемом 10 мл, заполненный электролитом, который используется для коагуляции ( $K_2SO_4$  для коагуляции золя  $Fe(OH)_3$  или  $MgCl_2$  для коагуляции золя  $MnO_2$ ).

4. Нажать экранную кнопку «Пуск» и перейти в окно измерений. Появится экран с системой координат. По оси ординат будет фиксироваться оптическая плотность коллоидной системы, а по оси абсцисс — объем добавленного для коагуляции электролита.

5. Нажать экранную кнопку «Выбор» и ввести в компьютер значение оптической плотности исходного раствора золя  $Fe(OH)_3$  или  $MnO_2$ .

6. Вращая рукоятку датчика объема жидкого реагента, постепенно добавлять к золю, находящемуся в кювете, по 0,2...0,3 мл электролита, используемого для коагуляции (каждый раз нажи-

мать кнопку «Выбор», чтобы ввести в компьютер показания оптической плотности). При коагуляции оптическая плотность возрастает. Электролит нужно добавлять до стабилизации показаний оптической плотности.

7. Для остановки измерений нажать экранную кнопку «Стоп», затем кнопку «Х», а для сохранения результатов опыта — кнопку «Архив». Данные сохранить на диске D, присвоив файлу соответствующее имя.

8. По экспериментальным результатам построить кривую зависимости оптической плотности раствора золя от объема добавленного электролита  $D = f(V_{\text{эл}})$  и по точке максимума определить пороговый объем электролита  $V_k$  (рис. 5).

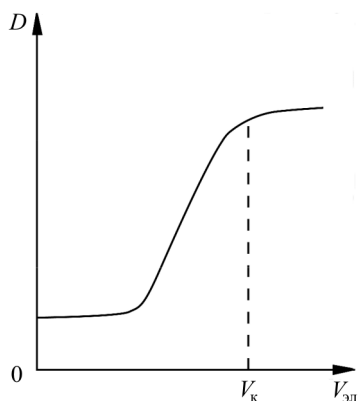
9. Для определения защитного числа желатины в оптическую кювету налить 80 мл раствора золя и включить магнитную мешалку (оптическая плотность исходных растворов золь не должна превышать  $D = 0,5$ ).

10. Заполнить шприц объемом 3 мл, присоединенный к датчику объема жидкого реагента, раствором желатины. В оптическую кювету с золем с помощью датчика объема жидкого реагента добавить 0,3 мл раствора желатины и в течение 5...10 мин перемешивать раствор для адсорбции желатины на поверхности коллоидных частиц. Затем пипеткой добавить электролит, пороговый объем которого определен по точке максимума на кривой  $D = f(V_{\text{эл}})$ . Подождать примерно 3 мин и кнопкой «Выбор» ввести в компьютер значение оптической плотности. Далее по той же методике добавить с помощью датчика объема жидкого реагента еще 0,3 мл раствора желатины, через 5–10 мин прилить электролит в пороговом объеме и измерить значение оптической плотности. Добавляя к золю по 0,3 мл стабилизатора и электролит в пороговом объеме, продолжать опыты до тех пор, пока значения оптической плотности коллоидного раствора не перестанут изменяться (появится нижний горизонтальный участок на кривой зависимости оптической плотности раствора от объема стабилизатора).

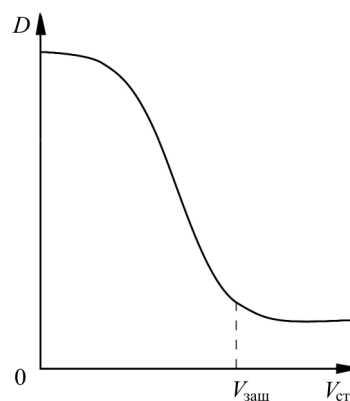
11. По графику  $D = f(V_{\text{ст}})$  определить  $V_{\text{защ}}$  — минимальный объем стабилизатора, при добавлении которого происходит коллоидная защита. Это значение соответствует точке минимума на нижней горизонтальной кривой  $D = f(V_{\text{ст}})$  (рис. 6).

12. Рассчитать защитное число стабилизатора  $S$  для данного золя.





**Рис. 5.** Зависимость оптической плотности  $D$  золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  от объема электролита  $V_{\text{эл}}$



**Рис. 6.** Зависимость оптической плотности  $D$  золя  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  от объема раствора стабилизатора  $V_{\text{ст}}$

#### 2.4.3. Требования к отчету

В отчете необходимо привести:

- 1) строение мицеллы золя, с которым выполнялась работа;
- 2) кривую зависимости оптической плотности раствора золя от объема добавленного электролита  $D = f(V_{\text{эл}})$ ;
- 3) пороговый объем электролита  $V_{\text{к}}$ ;
- 4) график зависимости оптической плотности раствора золя от объема добавленного стабилизатора  $D = f(V_{\text{ст}})$ ;
- 6) расчет защитного числа желатины  $S$  для данного золя.

### 3. КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Перечислите характерные свойства коллоидных систем и укажите их отличия от истинных растворов.
2. Опишите основные методы получения коллоидных систем (приведите конкретные примеры).
3. Какое явление называется пептизацией?
4. Рассмотрите случаи образования двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц. Каково его строение?
5. В чем различие между лиофобными и лиофильными золями? Являются ли лиофобные золи термодинамически устойчивыми?
6. Чем определяется агрегативная устойчивость зольей? В чем ее отличие от кинетической устойчивости? Назовите факторы устойчивости лиофобных дисперсных систем.
7. Какое явление называется коагуляцией? Каковы причины коагуляции? Что называется порогом коагуляции и коагулирующей способностью?
8. Сформулируйте правила электролитной коагуляции.
9. В чем состоит различие между нейтрализационной и концентрационной коагуляцией?
10. Каковы причины взаимной коагуляции зольей?
11. Какое явление называется коллоидной защитой? Какие вещества способны осуществлять коллоидную защиту? Чем обусловлено их защитное действие?

#### 4. ЗАДАЧИ

1. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{KCl}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими: а) положительный электрический заряд; б) отрицательный электрический заряд? Напишите формулу мицелл образующегося золя.

2. В каком порядке следует сливать растворы  $\text{CdCl}_2$  и  $\text{Na}_2\text{S}$ , чтобы получить коллоидную систему с частицами, несущими: а) положительный электрический заряд; б) отрицательный электрический заряд? Напишите формулу мицелл образующегося золя.

3. Золь кремниевой кислоты  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  был получен при взаимодействии растворов  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  и  $\text{HCl}$ . Напишите формулу мицеллы золя и определите, какой из электролитов был в избытке, если противоионы в электрическом поле движутся к катоду.

4. Золь хромата бария  $\text{BaCrO}_4$  получен смешиванием 30 мл раствора  $\text{BaCl}_2$  с молярной концентрацией  $C(\text{BaCl}_2) = 0,006$  моль/л и раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  объемом 30 мл с молярной концентрацией  $C(\text{K}_2\text{CrO}_4) = 0,01$  моль/л. Определите знак заряда частиц полученного золя и напишите формулу мицеллы.

5. Золь йодида свинца (II)  $\text{PbI}_2$  получен смешиванием 50 мл раствора  $\text{KI}$  с молярной концентрацией  $C(\text{KI}) = 0,008$  моль/л и раствора  $\text{PbCl}_2$  объемом 20 мл с молярной концентрацией  $C(\text{PbCl}_2) = 0,005$  моль/л. Определите знак заряда частиц полученного золя и напишите формулу мицеллы.

6. Золь гидроксида магния  $\text{Mg(OH)}_2$  получен смешиванием 50 мл раствора  $\text{MgCl}_2$  с молярной концентрацией  $C(\text{MgCl}_2) = 0,01$  моль/л и раствора  $\text{KOH}$  объемом 50 мл с молярной концентрацией  $C(\text{KOH}) = 0,015$  моль/л. Напишите формулу мицеллы золя и укажите, какой из приведенных электролитов обладает наибольшей коагулирующей способностью к полученному золю: а)  $\text{KCl}$ ; б)  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ; в)  $\text{Ca(NO}_3)_2$ .

7. Определите порог коагуляции золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ , частицы которого заряжены отрицательно, если для коагуляции  $1 \cdot 10^{-2}$  л золя требуется  $0,4 \cdot 10^{-3}$  л раствора  $\text{MgCl}_2$  с концентрацией 0,036 моль/л.

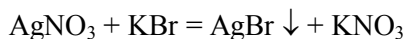
8. Определите порог коагуляции золя  $\text{As}_2\text{S}_3$ , частицы которого заряжены отрицательно, если для коагуляции  $1 \cdot 10^{-2}$  л золя требуется  $0,1 \cdot 10^{-3}$  л раствора  $\text{AlCl}_3$  с концентрацией 0,01 моль/л.

9. Золь бромида серебра получен путем сливания равных объемов 0,08 М раствора  $\text{KBr}$  и 0,009 М раствора  $\text{AgNO}_3$ . Определите знак заряда частиц золя и напишите формулу мицеллы.

## 5. ПРИМЕРЫ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

*Пример 1.* Золь бромида серебра AgBr получен при взаимодействии 30 мл раствора KBr с молярной концентрацией  $C(\text{KBr}) = 0,006$  моль/л и раствора AgNO<sub>3</sub> объемом 20 мл с молярной концентрацией  $C(\text{AgNO}_3) = 0,005$  моль/л. Укажите знак заряда частиц золя и рассмотрите строение мицеллы.

*Решение.* При смешении растворов AgNO<sub>3</sub> и KBr протекает реакция

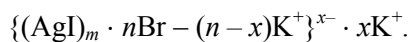


Знак заряда коллоидных частиц зависит от того, какой электролит взят в избытке. Для этого рассчитываем количество вещества по формуле  $n = CV$ :

$$n(\text{AgNO}_3) = 0,005 \text{ моль/л} \cdot 0,02 \text{ л} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{KBr}) = 0,006 \text{ моль/л} \cdot 0,03 \text{ л} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ моль}.$$

Мы получили, что  $n(\text{KBr}) > n(\text{AgNO}_3)$ . Согласно правилу Панета — Фаянса на агрегатах AgBr избирательно адсорбируются потенциалопределяющие ионы Br<sup>-</sup>. Следовательно, коллоидные частицы приобретают отрицательный заряд. Противоионами являются ионы K<sup>+</sup>. Мицелла золя бромида серебра при условии избытка KBr имеет следующее строение:



*Пример 2.* Коагуляция 80 мл коллоидного раствора гидроксида железа Fe(OH)<sub>3</sub>, частицы которого заряжены положительно, происходит при добавлении к нему раствора сульфата натрия объемом 8 мл с молярной концентрацией  $C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0025$  моль/л. Рассчитать порог коагуляции и коагулирующую способность электролита.

*Решение.* Для расчета порога коагуляции используем формулу

$$C_{\text{к}} = \frac{C V_{\text{эл}}}{V_{\text{з}} + V_{\text{эл}}},$$

где  $V_{\text{эл}}$  — объем раствора электролита, вызвавший коагуляцию золя;  $V_{\text{з}}$  — объем золя.

Так как частицы золя имеют положительный заряд, ионами-коагулянтами являются ионы  $\text{SO}_4^{2-}$ . Расчет проводим по формуле

$$C_{\text{к}} = \frac{C(\text{SO}_4^{2-}) V_{\text{эл}}}{V_{\text{з}} + V_{\text{эл}}},$$

Поскольку  $C(\text{SO}_4^{2-}) = C(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 0,0025$  моль/л, имеем:

$$C_{\text{к}} = \frac{2,5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л} \cdot 8 \cdot 10^{-3} \text{ л}}{80 \cdot 10^{-3} \text{ л} + 8 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 2,27 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л} = 0,227 \text{ ммоль/л}.$$

Значение коагулирующей способности вычисляем по формуле

$$Y = \frac{1}{C_{\text{к}}} = \frac{1}{0,227} = 4,4 \text{ л/ммоль}.$$

*Пример 3.* Порог коагуляции золя йодида серебра ионами алюминия  $\text{Al}^{3+}$  равен  $C_{\text{к}} = 0,186$  ммоль/л. Вычислить, какой объем 28 %-ного раствора сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ( $\rho = 1,33$  г/мл) требуется для коагуляции золя объемом 2 л.

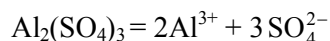
*Решение.* Рассчитываем молярную концентрацию 28 %-ного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  по формуле

$$C = \frac{\omega \rho \cdot 10}{M}.$$

Имеем

$$C = \frac{28 \cdot 1,33 \cdot 10}{342} = 1,09 \text{ моль/л}.$$

Так как уравнение диссоциации имеет вид



запишем

$$C(\text{Al}^{3+}) = 2C(\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3) = 2 \cdot 1,09 = 2,18 \text{ моль/л.}$$

Из уравнения для расчета порога коагуляции найдем объем раствора электролита  $V_{\text{эл}}$ :

$$C_{\text{к}} = \frac{C V_{\text{эл}}}{V_3 + V_{\text{эл}}}; \quad V_{\text{эл}} = \frac{C_{\text{к}} V_3}{C - C_{\text{к}}}.$$

Выполним расчет:

$$V_{\text{эл}} = \frac{0,186 \cdot 10^{-3} \cdot 2}{2,18 - 0,186 \cdot 10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ л} = 0,17 \text{ мл.}$$

*Пример 4.* Коагуляция положительно заряженного золя гидроксида железа  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  объемом 2,5 л наступила при добавлении к нему 0,57 мл 10 %-ного раствора сульфата магния  $\text{MgSO}_4$  (плотность раствора  $\rho = 1,103 \text{ г/мл}$ ). Вычислить порог коагуляции золя ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ .

*Решение.* Рассчитаем массу раствора  $\text{MgSO}_4$ , вызвавшего коагуляцию, и его количество:

$$\omega = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{m_p} \cdot 100 = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{\rho V} \cdot 100,$$

где  $\omega$  — процентная концентрация раствора;  $m_p$  — масса раствора;

$$m(\text{MgSO}_4) = \omega \rho V = 0,1 \cdot 1,103 \text{ г/мл} \cdot 0,57 \text{ мл} = 0,063 \text{ г.}$$

Вычислим количество сульфата магния и ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ :

$$n(\text{MgSO}_4) = \frac{m(\text{MgSO}_4)}{M(\text{MgSO}_4)} = \frac{0,063 \text{ г}}{120 \text{ г/моль}} = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль};$$

$$n(\text{SO}_4^{2-}) = n(\text{MgSO}_4) = 5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль.}$$

Определим порог коагуляции:

$$C_{\text{к}} = \frac{n(\text{SO}_4^{2-})}{V_3 + V_{\text{эл}}} = \frac{5,2 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{2,5 \text{ л} + 0,57 \cdot 10^{-3} \text{ л}} = 2,08 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л.}$$

*Пример 5.* Порог коагуляции ( $C_{к1}$ ) положительно заряженного золя гидроксида алюминия раствором  $KNO_3$  равен 60,0 ммоль/л. Рассчитайте порог коагуляции ( $C_{к2}$ ) этого золя раствором  $Na_2SO_4$ .

*Решение.* Коагуляцию золя вызывает тот из ионов добавленного электролита, заряд которого противоположен заряду коллоидной частицы. В данном случае это будут ионы  $SO_4^{2-}$ . Порог коагуляции  $C_{к2}$  рассматриваемого золя ионами  $SO_4^{2-}$  определяем по уравнению  $C_k = B / z^6$ :

$$C_{к2} = \frac{C_{к1}}{2^6} = \frac{60,0}{64} = 0,94 \text{ ммоль/л.}$$



## ЛИТЕРАТУРА

- Белик В.В., Киенская К.И. Физическая коллоидная химия. М.: Академия, 2005.
- Гельфман М.И. Практикум по коллоидной химии. СПб.: Лань, 2005.
- Жилин Д.М. Общая химия. Практикум «L-микро». М.: МГИУ, 2006.
- Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2005.
- Практикум и задачник по коллоидной химии / В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов и др.; Под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского. М.: Академкнига, 2007.
- Шершавина А.А. Индивидуальные задания по коллоидной химии. Минск: Новое знание, 2008.
- Шершавина А.А. Физическая и коллоидная химия. Минск: Новое знание, 2005.
- Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия: Учеб. для университетов. М.: Высш. шк., 2007.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение .....	3
1. Основные теоретические сведения .....	4
1.1. Дисперсные системы .....	4
1.2. Коллоидные системы .....	6
1.3. Методы получения лиофобных коллоидных систем .....	7
1.4. Мицеллярная теория строения коллоидных частиц .....	9
1.5. Строение двойного электрического слоя .....	10
1.6. Устойчивость и коагуляция лиофобных дисперсных систем .....	13
1.7. Стабилизация коллоидных растворов лиофобных золей .....	24
2. Лабораторные работы по коллоидной химии .....	26
2.1. Практические указания к выполнению лабораторных работ .....	26
2.2. Лабораторная работа № 1. Получение коллоидных растворов. Определение знака заряда коллоидных частиц. Взаимная коагуляция золей .....	29
2.3. Лабораторная работа № 2. Влияние заряда иона на коагулирующую способность электролита .....	34
2.4. Лабораторная работа № 3. Стабилизация лиофобных золей. Коллоидная защита .....	37
3. Контрольные вопросы .....	41
4. Задачи .....	42
5. Примеры решения задач .....	44
Литература .....	48